

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

STRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 01-096641
 (43)Date of publication of application: 14.04.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/00
 B29C 55/12
 C08J 5/18
 G03F 7/00
 // B29K 67:00
 B29L 7:00

(21)Application number: 62-253964

(71)Applicant: DIAFOIL CO LTD

(22)Date of filing: 08.10.1987

(72)Inventor: KOTANI SATOYUKI
 TOMITAKA YOSHINOJO
 UCHIUMI SHIGEO

(54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by using a film satisfying specified conditions at the same time.

CONSTITUTION: The biaxial oriented polyester film for photoresist satisfying the conditions shown by formulas I威III at the same time is used for the title film. In formulas I威III, ΔP , ($-n$) or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtid.

0.169 ≤ ΔP ≤ 0.2181.6040 ≤ n ≤ 1.69833.0 ≤ θ < 6.5

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(54) BIAXIAL ORIENTED POLYEST LM FOR PHOTORESIST
 (11) 1-96640 (A) (43) 14.4.1989 JP
 (21) Appl. No. 62-253963 (22) 8.10.1987
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)
 (51) Int. Cl. G03C1/00, B29C55/12, C08J5/18, G03F7/00// B29K67:00, B29L7:00

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by satisfying specified conditions in the polyester film contg. an org. lubricant at the same time.

CONSTITUTION: The film satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the biaxial oriented polyester film contg. the org. lubricant. In formulas I~III, ΔP , $(-n)$ or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtnd.

$$\begin{array}{ll} 0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 & \text{I} \\ 1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 & \text{II} \\ 65 \leq \theta \leq 70 & \text{III} \end{array}$$

(54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST
 (11) 1-96641 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-253964 (22) 8.10.1987
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)
 (51) Int. Cl. G03C1/00, B29C55/12, C08J5/18, G03F7/00// B29K67:00, B29L7:00

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by using a film satisfying specified conditions at the same time.

CONSTITUTION: The biaxial oriented polyester film for photoresist satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the title film. In formulas I~III, ΔP , $(-n)$ or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtnd.

$$\begin{array}{ll} 0.169 \leq \Delta P \leq 0.180 & \text{I} \\ 1.6060 \leq \bar{n} \leq 1.6085 & \text{II} \\ 50 \leq \theta < 65 & \text{III} \end{array}$$

(54) SILVER HALIDE COLOR NEGATIVE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL
 (11) 1-96642 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-253500 (22) 9.10.1987
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) SHINPEI IKEGAMI(1)
 (51) Int. Cl. G03C1/02, G03C1/08

PURPOSE: To prevent the deterioration of photographic characteristics of the title material such as the increase of a fogging with age, etc., after producing the material by specifying the weight ratio (Au/Ag) of the gold coated amount to the silver coated amount contd. in a unit area of the photosensitive material.

CONSTITUTION: In the material comprising a red photosensitive silver halide emulsion layer, a green photosensitive silver halide emulsion layer and a blue photosensitive silver halide emulsion layer mounted on a supporting body, the weight ratio of gold to silver (Au/Ag) contd. in the photosensitive material per unit area, is set to $\leq 2.8 \times 10^{-4}$. And, preferably, the material is effectively gold sensitized with a small amount of a gold compd., and more preferably, the gold and/or the gold compd. which do not exist within a silver halide particle and on the surface of said particle are removed after chemically sensitizing the photosensitive material and before applying the material. Thus, the increase of the fogging and the deterioration of graininess with the age during after producing the photosensitive material and before using the material, can be prevented.

⑪公開特許公報 (A) 平1-96641

⑫Int.Cl.
 G 03 C 1/00
 B 29 C 55/12
 C 08 J 5/18
 G 03 F 7/00
 // B 29 K 67/00
 B 29 L 7/00

識別記号 302
 行内整理番号 7267-2H
 CFD 7446-4F
 8720-4F
 A-6906-2H

⑬公開 平成1年(1989)4月14日

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 フォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム

⑮特 願 昭62-253964

⑯出 願 昭62(1987)10月8日

⑰発明者 小谷 智行 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内
 ⑰発明者 富高 吉之丞 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内
 ⑰発明者 内海 達夫 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内
 ⑰出願人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号
 ⑰代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

1 発明の名称

フォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム

2 特許請求の範囲

(1) 下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム。

$$0.167 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$1.6060 \leq \bar{\eta} \leq 1.6085 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

$$5.0 \leq \theta < 6.5 \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

(式中、 ΔP 、 $\bar{\eta}$ 及び θ は それぞれ面配向度、平均屈折率、及び水滴接触角 (deg) を表わす。)

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はフォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものであり、詳しくは、溶剤現像型フォトレジストフィルムにおいてポリエステル層を現像前に感光層から塩化メチレンで処理して除去する際、カールし難い特性を

有する二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものである。

〔従来の技術と解決すべき問題点〕

ポリエステル二軸延伸フィルムは耐熱性、機械的性質、耐薬品性等に優れているためフォトレジスト用ベースフィルムとして需要が急増している。

ところで、溶剤現像型フォトレジストフィルムでは、現像前にポリエステル層を感光層から塩化メチレンで処理して除去する工程があるが、この工程においてフィルムは感光層側にカールしていく。このカールの度合が著しいときには、現像に支障をきたす場合があり、非常に重大な問題点となっている。このため、フィルムを塩化メチレンで処理してもカールし難い特性を有するポリエステルフィルムの開発が強く要望されている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、上記問題点に鑑み、観察検討した結果、ある特定の物性を有するフィルムが

カールし難い特性を有することを見い出し本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトレジスト用二軸延伸ポリエスチルフィルムに存する。

$$0.169 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$1.6060 \leq \bar{n} \leq 1.6085 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

$$5.0 \leq \theta < 6.5 \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

(式中、 ΔP 、 \bar{n} 及び θ は、それぞれ面配向度、平均屈折率及び水滴接触角(deg)を表わす。)

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明にいうポリエスチルとはテレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレン-2,6-ジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレンクリコール、ジエチレンクリコール、テトラメチレンクリコール及びネオペンチルクリコール等のジオールとを重結合させて得ることの出来る結晶性芳香族ポリエスチルである。該ポリエスチルは芳香族ジカルボン酸とクリコールを直接重結合させて得られる他、芳香

また、本発明においてはポリエスチルの重合度が低すぎると機械的特性が低下するので、その固有粘度は0.80以上、好ましくは0.80～0.90、更に好ましくは0.85～0.89のものである。

更に、滑り性を付与するために微粒子を含むせしめることが出来る。滑り性を付与する微粒子としては、例えばカオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素等の公知の不活性外部粒子が挙げられる。

本発明は、面配向度(ΔP)が0.169～0.180の範囲でなければならない。好ましくは0.172～0.180、更に好ましくは0.174～0.180の範囲である。面配向度(ΔP)が0.169未満では、塩化メチレンによるカールの度合いが大きく不適当である。

また、本発明の平均屈折率(\bar{n})は、1.6060～1.6085の範囲でなければならない。好ましくは1.6065～1.6085、更に好ましくは1.6070～1.6085の範囲である。平均屈折

族ジカルボン酸ジアルキルエステルとクリコールをエステル交換反応させた後、直結合せしめる、あるいは芳香族ジカルボン酸のジクリコールエステルを重結合せしめる等の方法によっても得られる。

かかるポリマーの代表的なものとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレン-2,6-ナフタレート等であり、例えばポリエチレンテレフタレート、あるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートはテレフタル酸あるいはナフタレン-2,6-ジカルボン酸とエチレンクリコールとが結合したポリエスチルのみならず、繰り返し単位の8.0モル%以上がエチレンテレフタレートあるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位より成り繰り返し単位の2.0モル%以下が他の成分である共重合ポリエスチル、またはこれらのポリエスチルに他のポリマーを添加、混合した混合ポリエスチルである。

本(\bar{n})が1.6060未満では、上記と同様にカールの度合いが大きくなり不適当である。

更に本発明のフィルムの水滴接触角(θ)(deg)は5.0≤ θ <6.5でなければならない。好ましくは5.5≤ θ <6.5、更に好ましくは5.5≤ θ ≤6.2である。水滴接触角(θ)が6.5以上のときは、作成したフォトレジストの感度が低くなる恐れがある。一方、水滴接触角 θ が5.5未満となると、ポリエスチルフィルムの剥離が困難となり不適当である。

本発明のフィルムはフィルムの固有粘度([η])が0.55≤[η]≤0.75を満足することが好ましい。更に好ましくは0.60≤[η]≤0.70である。

フィルムの固有粘度([η])が0.55より低いと、塩化メチレンに片面のみ浸した場合に結晶化度の差の差がつき易くカールし易い。フィルムの固有粘度([η])が0.75を越えるフィルムではフィルムの結晶化度が低くなり不適である。

本発明のフィルムがカールし難い特性を有す

る理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。つまり塩化メチレンにポリエスチルフィルムを浸漬した際ポリエスチルの非晶部に塩化メチレン分子が侵入し、ポリエスチルの浴媒結晶化が進み片面の結晶化が進み表裏で結晶性の差が生じて感光層側にカールしてくるものと考えられる。

それ故、フィルムにカールし難い特性を付与するためには、ポリエスチルフィルムの結晶性を高めて非晶部を少くしたり、非晶部の配向を高めることにより、塩化メチレン分子がポリエスチル分子鎖中に侵入し難くなるようにすればよいものと考えられる。

次に、本発明のフィルムの製膜方法を具体的に述べる。

本発明のフィルムは、前記のポリエスチルを通常 280~320°C の範囲の温度で押出機よりシート状に押し出し約 20°C 以下の温度に冷却して実質的に無定形のシートとし、次いでかかるシート状物を縦及び横方向に出来るだけ低温

するように載置し、室温にて 10 秒間塩化メチレンにフィルムの片面を浸漬した。その後フィルムを空気にて乾燥し、20 時間放置した。塩化メチレンを浸漬した側の縦方向にカールしたフィルムのカールの度合を目視で評価し、以下のランクに分類した。

ランク：◎ (極めて良好)

ランク：○ (良好)

ランク：△ (やや不良)

ランク：× (不良)

(2) 面配向度及び平均屈折率

フィルムの屈折率の測定はアタゴ製アッペル屈折計を使用し、光源にはナトリウムランプを用いて行なった。

フィルム面内の最大の屈折率 $\eta\alpha$ 、それに直角方向の屈折率 $\eta\beta$ 及び厚さ方向の屈折率 $\eta\gamma$ を求め、面配向度及び平均屈折率を算出した。

$$\text{面配向度 } \Delta P = \frac{\eta\alpha + \eta\beta}{2} - \eta\gamma$$

で 1.5 倍以上に延伸して二軸配向ポリエスチルフィルムとし、更にかかるフィルムを 230~250°C の範囲の温度で熱処理することにより得ることができる。

特に面配向度をあげるために、再び延伸及び又は再横延伸、熱固定時巾出し、縦多段延伸等を適用することは好ましい形態である。本発明のフィルムは、上記範囲内で条件を適宜選択することにより得ることができ、その厚みは通常 1.0~10.0 μm、好ましくは 1.0~5.0 μm である。

【実施例】

以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なおフィルムの評価方法を以下に示す。

(1) 塩化メチレンに浸漬した際のフィルムのカールしやすさの評価

塩化メチレンで満たした容器に、縦 150 mm、横 200 mm の評価フィルムを片面が浸漬

$$\text{平均屈折率 } \bar{\eta} = \frac{\eta\alpha + \eta\beta + \eta\gamma}{3}$$

(3) 水滴接触角

蒸留水を用い、20°C 溫度 ± 5% の条件下、フィルムと水滴との接触角をエルマ光学製コニオメーターで測定した。水滴の直径は約 2 mm である。

(4) 極限粘度 [η]

ポリマー 1 g をフェノール/ナトラクロルエタン = 50/50 (重量比) の混合溶媒 100 ml に溶解し落下式粘度計を用いて 20°C で測定した。

次に、実施例及び比較例で用いたフィルムの製造方法を示す。

実施例 1

1.3 g の S10₂ が 6.0 ppm、一次粒径 3.0 mm の S10₂ が 1.20 ppm となるように調整したポリエチレンテレフタレート樹脂を常法により乾燥し、280°C で溶融押出し、80°C にしたキャスティングドラム上に前電密着法により冷却

固化せしめ無定形シートを得た。

上記無定形シートをまず 80°C で 2.9 倍縦延伸したのち、更に 95°C で 1.3 倍縦延伸し次にテンターで 110°C で 2.0 倍横延伸し、 220°C で熱固定して 2.5mm のフィルムを得た。

得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

実施例 2

実施例 1 において熱固定温度を 247°C とする以外は実施例 1 と同様に製膜して 2.5mm のフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 の無定形フィルムを用い、まず縦方向に 85°C で 4.0 倍縦延伸したのち、 95°C で 4.0 倍横延伸したのち、更に縦方向に 130°C で 1.1 倍、再縦延伸を行ない更に横方向に 190°C で 1.1 倍再横延伸して 242°C で熱固定して 2.5mm のフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

〔発明の効果〕

本発明によれば、溶剤現像型フォトレジストフィルムにおいて、塩化メチレンで処理してポリエステル層を感光層から除去する際、カールし難い特性を有するフォトレジスト用ベースフィルムを製造することができ、その工業的価値は高い。

出願人 ダイアホイル株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか 1 名)

比較例 1

実施例 1 の無定形シートを縦方向に 3.8 倍縦方向にも 3.7 倍延伸したのち 242°C で固定して 2.5mm のフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

比較例 2、3

実施例 1 において、熱固定温度を 225°C 255°C とする以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

表 1

	面配向度 ΔF	平均屈折率 n	水滴接触角 θ (deg)	カール度合 ランク
実施例 1	0.172	1.6062	60	○
実施例 2	0.174	1.6071	61	○
実施例 3	0.176	1.6063	58	○～◎
比較例 1	0.165	1.6063	60	△
比較例 2	0.169	1.6051	63	△
比較例 3	0.167	1.6088	56	△